

明細書

感熱記録体

技術分野

本発明は、塩基性無色染料と顕色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

背景技術

一般に、感熱記録体は通常無色ないし淡色の塩基性無色染料とフェノール性化合物等の有機顕色剤とを、それぞれ微細な粒子に磨碎分散した後、両者を混合し、バインダー、充填剤、感度向上剤、滑剤及びその他の助剤を添加して得られた塗料を、紙、合成紙、フィルム、プラスチック等の支持体に塗工したものであり、サーマルヘッド、ホットスタンプ、熱ペン、レーザー光等の加熱による瞬時の化学反応により発色し、記録画像が得られる。感熱記録体は、ファクシミリ、コンピューターの端末プリンター、自動券売機、計測用レコーダー等に広範囲に使用されている。近年、記録装置の多様化や高性能化の進展に伴って高速印字及び高速の画像形成も可能となっており、感熱記録体の記録感度に対してより優れた品質が求められている。また、用途の多様化に伴い、低濃度から高濃度にいたるいずれの領域においても、高画質の記録像が得られることも求められている。

これらの要求を満たす方法として、スーパーカレンダー等により感熱記録層表面の平滑度を高めることが一般的に行われているが、必ずしも満足すべき画質が得られなくなっている。また、高画質は下塗層の塗工均一性が重要であることが知られており、例えばスーパーカレンダーにより下塗層の平滑性を向上させることが知られている。さらに、ドット再現性に優れた感熱記録材料を提供するために、例えば特許文

文献1では第一中間層、第二中間層を積層する方法が提案されている。

特許文献1；特開2000-108518号

発明の開示

しかし、スーパーカレンダーによる方法では、カレンダー圧によって下塗層の多孔性が損なわれ断熱性を失い感度が低下してしまう。また、第一中間層、第二中間層を積層する方法は、工程が複雑になるなど製造上不利である。そこで、本発明は、これらの問題を招くことなく、記録感度が高く、高画質の記録画像が得られる感熱記録体を提供することを課題とする。

上記課題は、支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顔色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該下塗層が保水剤を含有し、顔料として吸油量（JIS K 5101法に基づく）が80cc/100g～120cc/100gの顔料を含有し、さらに下塗層塗液の固形分濃度が25～45%で動的保水度（AA脱水量）が350g/m²以下であることによって達成された。そして、保水剤としてアルギン酸ナトリウムを含有する感熱記録体とすることが好ましい。

本発明は、塗工時の塗料（以下、塗液ということがある）の原紙への浸透具合が塗工適性、品質性能の重要なファクターとなることを見出しなされたものであり、特にブレード塗工などの接触型の塗工方式においては、原紙に塗料を押し込む形になるため、圧力がかかった状態で塗料の原紙への浸透具合を評価することによって、塗料の塗工適性を知ることができる。本発明はさらに、下塗層塗液の固形分濃度と動的保水度（AA脱水量）との関係に着目したものであり、塗液濃度が25～45%でかつ動的保水度（AA脱水量）が350g/m²以下であることが重要である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明における下塗層は、顔料とバインダーとを主成分として含有するものであり、塗液の固体分濃度が25～45%、好ましくは30～40%であり、動的保水度（A脱水量）は350g/m²以下、好ましくは300g/m²以下である。

本発明で用いられる動的保水度とは、塗料物性を評価する方法の1つで、評価は一定の圧力、時間における塗料の原紙への浸透を測定し、単位はg/m²である。この数値が小さいと塗料が原紙に浸透しにくいということであり、塗料がより紙の表面にとどまって塗工品質が良くなる。そして、塗液濃度が高いほど水分量は少なく、保水性が低下して塗工適性が不良となるが、一方、塗液濃度が低いほど水分量が多くなって、保水性は大きくなるが塗液の粘度が低下して塗工適性不良となってしまう。これに対し、本発明は、塗液濃度が25～45%でかつ動的保水度（AA脱水量）が350g/m²以下の範囲にあることにより、優れた塗工適性が得られるものである。なお、本発明における動的保水度（AA脱水量）は、温度23°C、圧力0.5MPa、40秒間、液量20mlの条件で、ろ紙1枚を用いて測定したものである。

塗液の固体分濃度および動的保水度は、デンプン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等のバインダーの種類や添加量によって調整することができるが、高せん断速度下における粘度が上昇しやすく塗工適性及び塗工品質が変化する。したがって、保水剤を添加することが最も有効である。

保水剤の種類は特に制限されず、使用量を適宜調整するなどして保水性や粘度等の物性を本発明の適性領域に合わせることが可能である。保水剤としては、アクリル系及びウレタン系の合成保水剤、アルギン酸ナトリウム等が挙げられるが、特にアルギン酸ナトリウムを含有すると、少量で良好な保水性が得られ、塗料の浸透が抑えられることによって記録感度および画質の良好な感熱記録体が得られる。また、アルギン酸ナトリウムの中でも粘度の高いものがより望ましい。粘度が低いものの場合、良好な保水性を得るためにには多目に使用する必要があるが、多量に使用すると記録感度が

低下する傾向がある。本発明では、1%水溶液としたときの25°Cにおけるブルックフィルールド型粘度(B型粘度)が100mPa・s以上、好ましくは500mPa・s以上のものがより好適である。

また、保水剤は顔料100重量部に対して0.01~1重量部含有することが好ましい。本発明で使用する保水剤は塗液の保水性を改善し、塗料の浸透を抑制する効果があると考えられる。保水剤の配合部数が少なすぎる場合は十分な保水性が得られず、また、逆に多すぎる場合には粘度が高くなるために塗工することが出来なくなる。従って、本発明においては保水剤特にアルギン酸ナトリウムを顔料100重量部に対して0.01~1重量部含有することが好ましい。より好ましくは、顔料100重量部に対して0.01~0.8重量部、さらに好ましくは0.01~0.6重量部である。

本発明において優れた効果が得られる理由は次のように考えられる。画質が悪化する理由の1つとして、感熱記録体における下塗層塗液の固形分濃度の低さが挙げられる。下塗層塗液の固形分濃度は、一般的な印刷用塗工紙の塗工層塗液の固形分濃度が60~70%であるのに比べ、良好な品質や塗液の分散性を得るために使用される材料によるが高くても40%程度以下とする場合がある。そうすると、塗工後にバインダー成分が下方へマイグレーション(移動)を起こしやすくなり、その結果、塗工層内のバインダー分布および顔料配向が不均一となって、この上に感熱記録層を設け記録した際に熱エネルギーが均一に伝達されず、ドットが不揃となり画質が低下すると考えられる。これに対し、本発明では保水剤特にアルギン酸ナトリウムを塗液に配合することにより、保水性の向上、流動性の改善をすることができ、それによってバインダーのマイグレーションが防止され、均質な塗工層が得られ有効であると考えられる。

本発明の下塗層には、バインダーとしてデンプンおよびその誘導体、変性デンプンおよびその誘導体、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、変性ポリビニルアルコールおよびその誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、スチレン・無水マレイン酸等の水溶性高分子やスチレン・ブタジエン共重合体、アクリル酸系共

重合体、ウレタン系樹脂、酢酸ビニル等の合成樹脂エマルジョン等を含有する。

この下塗層を形成するにあたっては、塗布量は1～15g/m²程度で、通常の塗工機を用いて紙、再生紙、プラスチックフィルム、合成紙等の適当な材質の支持体上に塗布することによって容易に行われる。塗工方法としてはエアーナイフ法、ブレード法、グラビア法、ロールコーティング法、カーテン法等の既知の塗布方法をいずれも利用してよいが、高濃度の塗工が可能で塗液が支持体に浸透しにくく、均一な層構成が形成されることからブレード塗工によって下塗層を形成することが好ましい。

下塗層に含有される顔料としては、吸油量（JIS K 5101法に基づく）が80cc/100g～120cc/100gであれば特に限定されないが、種類としてはクレー（カオリン）、焼成クレー（焼成カオリン）、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、無定形シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム複合シリカ、コロイダルシリカ等が挙げられる。特に焼成クレーは、記録感度と画質のバランスに優れた感熱記録体が得られ最も好ましい。このような焼成クレーを用いることにより、充分な断熱効果が与えられ感度が高まるとともに、バインダーが顔料に多量に吸収されることはないとされ、均一な塗工層が形成されて良好な画質が得られると考えられる。一方で、焼成クレーを用いると、一般に形状が扁平であるため丸形の炭酸カルシウム等に比べて塗料の流動性に劣る傾向があり、また、焼成されていることから表面にシラノールのOH基（水酸基）が存在しないため、水との結合性が弱くなり塗料の保水性が低下しやすいと考えられる。

これに対し、本発明では、保水剤特にアルギン酸ナトリウムの作用によって、焼成クレーを用いた場合の塗料適性が改善される。アルギン酸ナトリウムは、ポリビニルアルコールやカルボキシメチルセルロースに比べて溶液の粘稠均一性に優れる。このため、保護コロイド的な作用が大きくなり、この特性が有効に働くと考えられる。

下塗層の塗液には必要に応じて分散剤、ワックス、増粘剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、撥水撥油剤等を添加しても良い。

また、下塗層の塗液粘度は25°Cにおけるブルックフィルールド型粘度（B型粘度）が200～1500mPa・sであることが望ましい。更に、25°Cにおける剪断速度 $4.0 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ ～ $8.0 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ での粘度（ハイシェア粘度）が20～100mPa・sであることが望ましく、より好ましくは30～50mPa・sである。前者のB型粘度が対応するのは、塗液がアプリケーターによって支持体に供給される際のシェアに対する粘度であり、一方後者のハイシェア粘度が対応するのは、ブレード等によって支持体から塗液が掻き落とされる際のシェアに対する粘度である。

アプリケーターによって供給される際に塗液が適度な粘性を持っていないと、塗液の均一な供給が困難となる。例えば、塗液の粘度が低い場合、アプリケーターロールでのピックアップ量が少なくなるため必要な塗布量が得られにくいなどの問題が生じる。一方、塗液の粘度が高すぎるとポンプアップなどに問題を生じることがある。

また、一般に、バーブレードなどのブレード塗工は一定範囲の圧力を加えないと、安定した（均一な）塗工層を形成することができない。ブレード塗工において、塗液を掻き落とす圧が低すぎると均一に塗液を掻き落とすことができないため、均質な塗工層を形成することができず、塗液を掻き落とす圧が高すぎると塗工する支持体が損傷してしまう問題が発生する。このため、ブレード塗工においては、掻き落とされる際のシェアに対する粘度が低すぎる場合、塗液が簡単に掻き落とされてしまうため、必要な塗布量が得られない。一方、ハイシェア粘度が高すぎると目標塗布量まで塗液を掻き落とすことができない。

これに対し、本発明では上記粘度を示す塗液を用いることにより、塗液の支持体への移動が抑えられ、カバーリングの良い均一な塗工層が形成されると考えられる。

下塗層上に形成する感熱記録層は、従来公知の製造方法に拠って形成する。本発明の感熱記録体に使用する無色ないし淡色の塩基性無色染料としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジ

ビニル系化合物等が好ましい。以下に代表的な無色ないし淡色の塩基性無色染料の具体例を示す。また、これらの塩基性無色染料は単独または2種以上混合して使用してもよい。

＜トリフェニルメタン系ロイコ染料＞

3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド

〔別名クリスタルバイオレットラクトン〕

3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド

〔別名マラカイトグリーンラクトン〕

＜フルオラン系ロイコ染料＞

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

3-n-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-シクロヘキシリルアミノ-6-クロロフルオラン

＜ジビニル系ロイコ染料＞

3, 3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラプロモフタリド

3, 3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド

3, 3-ビス-[1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラブロモフタリド

3, 3-ビス-[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド

<その他>

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-シクロヘキシリエチルアミノ-2-メトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3, 3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-(3'-ニトロ)アニリノラクタム

3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-(4'-ニトロ)アニリノラクタム

1, 1-ビス-[2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)エテニル]-2, 2-ジニトリルエタン

1, 1-ビス-[2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)エテニル]-2-β-ナフトイルエタン

1, 1-ビス-[2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)エテニル]-2, 2-ジアセチルエタン

ビス-[2, 2, 2', 2'-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)エテニル]-メチルマロン酸ジメチルエステル

本発明の感熱記録体に使用する顕色剤としては、無色ないし淡色の塩基性染料を発色させる從来公知の顕色剤を併用することができる。かかる顕色剤としては、例えば、特開平3-207688号、特開平5-24366号公報等に記載のビスフェノールA類、4-ヒドロキシ安息香酸エステル類、4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類、フタル酸モノエステル類、ビス-(ヒドロキシフェニル)スルフィド類、4-ヒドロキシフェニルアリールスルホン類、4-ヒドロキシフェニルアリールスルホナート類、1, 3-ジ[2-(ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]-ベンゼン類、4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エステル、ビスフェノールスルホン類が例示される。

本発明の感熱記録体には、從来の感熱記録体と同様に、増感剤を使用しても良い。使用する増感剤としては、從来公知の増感剤を使用することができる。かかる増感剤としては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アマイド、エチレンビスアミド、モンantan酸ワックス、ポリエチレンワックス、1, 2-ジ-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、 β -ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニル-p-トリルエーテル、m-ターフェニル、1, 2-ジフェノキシエタン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル- α -ナフチルカーボネート、1, 4-ジエトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、o-キシレン-ビス-(フェニルエーテル)、4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル、4, 4'-エチレンジオキシ-ビス-(安息香酸ジベンジルエステル)、ジベンゾイルオキシメタン、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エチレン、ビス[2-(4-メトキシ-フェノキシ)エチル]エーテル、p-ニトロ安息香酸メチル、p-トルエンスルホン酸フェニルを例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。これらの増感剤は、単独または2種以上混合して使用してもよい。

また、記録画像の耐油性効果等を示す画像安定剤として、

4, 4'-ブチリデン(6- α -ブチル-3-メチルフェノール)

2, 2' -ジ-*t*-ブチル-5, 5' -ジメチル-4, 4' -スルホニルジフェノール

1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン

1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン等を添加することもできる。

このほかに脂肪酸金属塩などの離型剤、ワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキザールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

本発明の感熱記録体に使用する塩基性無色染料、顕色剤、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、塩基性無色染料1部に対して顕色剤0.5~10部、填料0.5~10部程度が使用される。

塩基性無色染料、顕色剤並びに必要に応じて添加する材料は、ボールミル、アトライター、サンドグライダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、アクリルエマルジョン、コロイダルシリカおよび目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。感熱記録層の塗布量は特に限定されず、通常乾燥重量で2~12 g/m²の範囲である。塗布する手段も特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って塗布することができ、例えばエアーナイフコーティー、ロッドブレードコーティー、ビルブレードコーティー、ロールコーティー、カーテンコーティーなど各種コーティーを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択され使用される。中でも、良好な画質を与えることからカーテン塗工方式が好ましい。

画質が低下する原因の1つとして、下塗層上に一般的に用いられるブレード塗工方式などで感熱記録層を設けた場合、ブレードの掻き取りによって感熱記録層の表面は平滑な状態となるが、通常、下塗層の表面は原紙の凹凸の影響を直に受けており、感

熱記録層表面と比べて平滑ではない。その結果、感熱記録層の厚みが不均一になり、発色材料が存在する量が場所によって異なるために、熱エネルギーが掛けられた際に発色量にムラを生じ、特に高エネルギー印字では厚い部分でより強く発色し、良好な画質が得られにくい。これに対し、カーテン塗工では塗液をしき取ることが無く輪郭塗工を行うことが可能であり、感熱記録層が下塗層の輪郭に沿うように形成されるため、記録層の厚みが均一となって印字濃度のムラを抑え、画質がより向上すると考えられる。

本発明の感熱記録体はさらに、保存性を高める目的で、高分子物質等のオーバーコート層を感熱記録層上に設けたり、記録感度を高める目的で、填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱記録層の下に設けることもできる。支持体の感熱記録層とは反対面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。また、各層の塗工後にスーパーカレンダーかけ等の平滑化処理を施すなど、感熱記録体分野における各種公知の技術を適宜付加することができる。

本発明の感熱記録体の支持体としては、紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布等任意のものを用途に応じて適宜選択し使用することができる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体として使用してもよい。

実施例

以下に本発明の感熱記録体を実施例によって説明する。尚、説明中、部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。各種溶液、分散液、あるいは塗液を以下のように調製した。

実施例 1

下記配合からなる配合物を攪拌分散して、下塗層塗液を表1に示される固体分濃度、動的保水度になるように調製した。

U液（下塗層塗液）

焼成クレー（エンゲルhardt社製商品名：アンシレックス90、
<吸油量90cc/100g>）

スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス（固形分48%）	40部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	30部
アルギン酸ナトリウム 2%水溶液	5部
(1%水溶液粘度：600~900mPa·s、ケルコ社製商品名：ケルギンHV)	

次いで、下塗層塗液をブレードコーティングにて支持体（60g/m²の基紙）の片面に塗布した後、乾燥を行い、塗布量10.0g/m²の下塗層を得た。

下記配合の顔色剤分散液（A液）、及び塩基性無色染料分散液（B液）を、それぞれ別々にサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンになるまで湿式磨碎を行った。

A液（顔色剤分散液）

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン	6.0部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	18.8部
水	11.2部

B液（塩基性無色染料分散液）

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(ODB-2)	2.0部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	4.6部
水	2.6部

次いで下記の割合で分散液を混合して記録層の塗液とした。

記録層塗液

A液（顔色剤分散液）	36.0部
B液（塩基性無色染料分散液）	9.2部
カオリンクレー（50%分散液）	12.0部

次いで、記録層塗液を前記下塗層形成紙の下塗層上にブレードコーテーにて塗布量 4 g/m^2 となるように塗布した後、乾燥を行い、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が $500\sim600$ 秒になるように処理して感熱記録体を得た。

実施例 2

実施例 1において、記録層塗液を前記下塗層形成紙の下塗層上にブレードコーテーに代えてカーテンコーテーを用いて塗布した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

実施例 3、実施例 4

下塗層塗液の固形分濃度および動的保水度を表 1 に示されるように調整した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

実施例 5

実施例 1 の U 液（下塗層塗液）において、アルギン酸ナトリウム 2 % 水溶液の配合部数を 2.5 部とした以外は、実施例 1 と同様に感熱記録体を作成した。

実施例 6

実施例 1 の U 液（下塗層塗液）において、アルギン酸ナトリウム 2 % 水溶液の配合部数を 60 部とした以外は、実施例 1 と同様に感熱記録体を作成した。

比較例 1

実施例 1 の U 液（下塗層塗液）にアルギン酸ナトリウムを配合しなかった以外は、実施例 1 と同様に感熱記録体を作成した。

比較例 2、比較例 3

下塗層塗液の固形分濃度および動的保水度を表 2 に示されるように調整した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

なお、比較例 2 では、アルギン酸ナトリウムとして 1 % 水溶液粘度が $40\sim80\text{ mPa\cdot s}$ （ケルコ社製商品名：ケルギン LV）のものを用いた。

また、比較例 3 では、顔料として軽質炭酸カルシウム（白石工業株式会社製商品名：ブリリアント 15、吸油量 43 cc/100 g ）を使用した。

<記録感度評価>

作製した感熱記録体について、大倉電気社製のTH-PMD（感熱記録紙印字試験機、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用い、印加工エネルギー0.344mJ/dotで印字した。記録部の記録濃度は、マクベス濃度計（RD-18.i）で測定し評価した。

<画質評価>

ペタ印字部を目視で評価した。

○：白抜け部分が観察されない。

△：白抜け部分がやや多く観察される。

×：白抜け部分が非常に多い。

<塗工適性評価>

下塗層を塗工した際の様子及び得られた場合の塗工面について評価した。

○：問題なく塗工が可能であり、目視による塗工面の状態も極めて良好である状態。

△：概ね問題なく塗工が可能であるが、ストリーク、ロール汚れ等の問題が発生することがあり、長時間にわたる安定した塗工が困難な状態。

×：塗工中にストリーク等の塗工欠陥が発生し、安定して塗工ができない状態。

<動的保水度の測定方法>

装置名 Kaltec Scientific社製ウォーター・リテンション・メーターを使用し、23°C、圧力0.5MPa、40秒間、液量20mlの条件にて、指定のフィルム（フィルター）「AA-GWR Test Filters (KALTEC SCIENCE, INC.)、GWR420」とろ紙「Whatmans Chromatography 17」を用いて測定した。この数値が小さいほど動的保水度が高く、ブレード直下の保水性が高くなり、ストリーク等の欠陥が塗工面に発生しにくいことが示される。

表1

	No.	実施例					
		1	2	3	4	5	6
下塗層	顔料	焼成クレー	焼成クレー	焼成クレー	焼成クレー	焼成クレー	焼成クレー
	保水剤	アルギン酸 ナトリウム ケルギンHV	アルギン酸 ナトリウム ケルギンHV	アルギン酸 ナトリウム ケルギンHV	アルギン酸 ナトリウム ケルギンHV	アルギン酸 ナトリウム ケルギンHV	アルギン酸 ナトリウム ケルギンHV
	(商品名)						
	含有量*	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	1.2
	塗料濃度%	38	38	35	32	38	38
	動的保水度 g/m ²	280	280	323	342	330	270
	B型粘度 mPa·s	1340	1340	580	340	960	1360
	ハイシェア粘度 mPa·s	46	46	36	29	47	44
感熱層	塗工方式	ブレード	カーテン	ブレード	ブレード	ブレード	ブレード
品質	感度	○ 1.33	○ 1.34	○ 1.33	○ 1.32	○ 1.32	△ 1.24
	画質	○	◎	○	△	△	○
塗工適性	下塗層	○	○	○	○	○	○

*顔料100重量部に対する含有割合(重量部)

表2

	No.	比較例		
		1	2	3
下塗層	顔料	焼成クレー	焼成クレー	軽カル
	保水剤	なし	アルギン酸 ナトリウム ケルギンLV	アルギン酸 ナトリウム ケルギンHV
	(商品名)			
	含有量*	0.1	0.1	
	塗料濃度%	38	38	38
	動的保水度 g/m ²	420	390	200
	B型粘度 mPa·s	750	880	560
	ハイシェア粘度 mPa·s	47	45	17
感熱層	塗工方式	ブレード	ブレード	ブレード
品質	感度	○ 1.35	○ 1.32	× 1.09
	画質	×	×	△
塗工適性	下塗層	△	△	○

産業上の利用の可能性

本発明によれば、下塗層に保水剤、特にアルギン酸ナトリウムを含有することにより、記録感度が高く、画質の優れた感熱記録体を得ることができる。

請求の範囲

1. 支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顔色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、下塗層が保水剤を含有し、顔料として吸油量 (J I S K 5101法に基づく) が 80 c c / 100 g ~ 120 c c / 100 g の顔料を含有し、さらに下塗層塗液の固体分濃度が 25 ~ 45 % で動的保水度 (AA脱水量) が 350 g / m² 以下であることを特徴とする感熱記録体。
2. 保水剤を顔料 100 重量部に対して 0.01 ~ 1 重量部含有する請求の範囲 1 記載の感熱記録体。
3. 保水剤がアルギン酸ナトリウムである請求の範囲 1 または 2 記載の感熱記録体。
4. アルギン酸ナトリウムが 1 % 水溶液としたときの B 型粘度が 100 mPa · s 以上のものである請求の範囲 3 記載の感熱記録体。
5. 吸油量 (J I S K 5101法に基づく) が 80 c c / 100 g ~ 120 c c / 100 g の顔料が焼成クレーである請求の範囲 1、2、3 または 4 記載の感熱記録体。
6. 下塗層塗液の 25 °C における B 型粘度が 200 ~ 1500 mPa · s、剪断速度 $4.0 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ~ $8.0 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ での粘度が 20 ~ 100 mPa · s である請求の範囲項 1、2、3、4 または 5 記載の感熱記録体。
7. 感熱記録層がカーテン塗工方式で形成されたものである請求の範囲 1、2、3、4、5 または 6 記載の感熱記録体。
8. 支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顔色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体の製造方法において、下塗層が保水剤を含有し、顔料として吸油量 (J I S K 5101法に基づく

) が 80 cc/100 g ~ 120 cc/100 g の顔料を含有し、さらに固形分濃度が 25 ~ 45 % で 効的保水度 (AA 脱水量) が 350 g/m² 以下である下塗層塗液を支持体上に塗布することを特徴とする感熱記録体の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2004年12月27日(27. 12. 2004) 国際事務局受理: 出願当初の請求の範囲3は取り下げられた; 出願当初の請求の範囲1, 2, 4及び5は補正された; 新しい請求の範囲6が加えられた; 出願当初の請求の範囲6-8は補正された請求の範囲7-9に置き換えられた。(2頁)]

1. (補正後) 支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顔色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、下塗層が保水剤としてアルギン酸ナトリウムを含有し、顔料として吸油量 (JIS K 5101法に基づく) が80cc/100g~120cc/100gの顔料を含有することを特徴とする感熱記録体。
2. (補正後) アルギン酸ナトリウムを顔料100重量部に対して0.01~1重量部含有する請求の範囲1記載の感熱記録体。
3. (削除)
4. (補正後) アルギン酸ナトリウムを1%水溶液としたときのB型粘度が100mPa・s以上である請求の範囲1または2記載の感熱記録体。
5. (補正後) 吸油量 (JIS K 5101法に基づく) が80cc/100g~120cc/100gの顔料が焼成クレーである請求の範囲1、2、または4記載の感熱記録体。
6. (追加) 下塗層を形成する塗液の固形分濃度が25~45%で動的保水度 (AA脱水量) が350g/m²以下である1、2、4または5記載の感熱記録体。
7. (補正後) 下塗層を形成する塗液の25°CにおけるB型粘度が200cps以上、剪断速度 $4.0 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ~ $8.0 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ での粘度が20cps以上である請求の範囲1、2、4、5または6記載の感熱記録体
8. (補正後) 感熱記録層がカーテン塗工方式で形成されたものである請求の範囲1、2、4、5、6または7記載の感熱記録体。
9. (補正後) 支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顔色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体の製造方法において、保水剤としてアルギン酸ナトリウムを含有し、顔料として吸油量 (JIS K 5101法に基づく) が80

cc/100g～120cc/100gの顔料を含有し、さらに固形分濃度が25～45%で動的保水度（AA脱水量）が350g/m²以下である下塗層塗液を支持体上に塗布することを特徴とする感熱記録体の製造方法。

条約第19条（1）に基づく説明書

請求の範囲第1項は、「支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顔色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、下塗層が保水剤としてアルギン酸ナトリウムを含有し、顔料として吸油量（JIS K 5101法に基づく）が80cc／100g～120cc／100gの顔料を含有することを特徴とする感熱記録体。」である。

出願当初の請求第1項には保水剤として記載されていたが、国際調査報告書における引用例（例えばJP 3-247488 A）に無機顔料と共に保水剤として作用するカルボキシメチルセルロースが含有されていることが示されているので、保水剤をアルギン酸ナトリウムに限定した。

また、クレーム1の「下塗層塗液の固形分濃度が25～45%で動的保水度（AA脱水量）が350g/m²以下である」との要件はクレーム6とし、従属項として記載した。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' B41M5/28, B41M5/30, B41M5/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' B41M5/28, B41M5/30, B41M5/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-364984 A (Oji Paper Co., Ltd.), 17 December, 1992 (17.12.92), Full text (Family: none)	1,2,5-8
X	JP 2-92581 A (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), 03 April, 1990 (03.04.90), Full text (Family: none)	1,2,5-8
X	JP 4-314587 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 November, 1992 (05.11.92), Full text (Family: none)	1,2,5-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 October, 2004 (18.10.04)Date of mailing of the international search report
02 November, 2004 (02.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010529

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-310083 A (Oji Paper Co., Ltd.), 25 December, 1990 (25.12.90), Full text & EP 355012 A2 & US 5001104 A	1,2,5-8
X	JP 3-247488 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 05 November, 1991 (05.11.91), Full text & US 5091357 A	1,2,5-8
A	JP 11-43899 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 February, 1999 (16.02.99), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 58-53484 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 30 March, 1983 (30.03.83), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 9-39411 A (Oji Paper Co., Ltd.), 10 February, 1997 (10.02.97), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 9-267555 A (Oji Paper Co., Ltd.), 14 October, 1997 (14.10.97), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2001-30631 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 06 February, 2001 (06.02.01), Full text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' B41M5/28, B41M5/30, B41M5/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' B41M5/28, B41M5/30, B41M5/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国实用新案公報 1922-1996年
 日本国公開实用新案公報 1971-2004年
 日本国登録实用新案公報 1994-2004年
 日本国实用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 4-364984 A (王子製紙株式会社) 1992.12.17, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 5-8
X	JP 2-92581 A (神崎製紙株式会社) 1990.04.03, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 5-8
X	JP 4-314587 A (富士写真フィルム株式会社) 1992.11.05, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 5-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 10. 2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

野田 定文

2H 3155

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2-310083 A (王子製紙株式会社) 1990. 12. 25, 全文 & EP 355012 A2 & US 5001104 A	1, 2, 5-8
X	JP 3-247488 A (三菱製紙株式会社) 1991. 11. 05, 全文 & US 5091357 A	1, 2, 5-8
A	JP 11-43899 A (富士写真フィルム株式会社) 1999. 02. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 58-53484 A (三菱製紙株式会社) 1983. 03. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 9-39411 A (王子製紙株式会社) 1997. 02. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 9-267555 A (王子製紙株式会社) 1997. 10. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-30631 A (三菱製紙株式会社) 2001. 02. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-8